

MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE FOR ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

Publication number: JP58048357

Publication date: 1983-03-22

Inventor: MORITA TERUYOSHI; MORIGAKI KENICHI; OKAZAKI RIYOUJI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- International: H01M4/48; H01M4/58; H01M4/48; H01M4/58; (IPC1-7):
H01M4/48

- European: H01M4/58D

Application number: JP19810148547 19810918

Priority number(s): JP19810148547 19810918

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58048357

PURPOSE: To obtain a positive active mass which provides desired discharge voltage and discharge capacity by making a complex oxide in such a way that the mixture of copper nitrate and bismuth nitrate is heated under an oxidizing atmosphere. CONSTITUTION: Bismuth nitrate Bi(NO₃)₃.5H₂O and copper nitrate Cu(NO₃)₂ or Cu(NO₃)₂.3H₂O are mixed in an arbitrary ratio. This mixture is heated under an oxidizing atmosphere to obtain a complex oxide having the general formula of BixCuyO_{3x/2+y} (X, Y=1-6). This compound is used as a positive active mass of a positive electrode with an organic electrolyte. By selecting the ratio of Bi and Cu in the positive active mass and assembling this mass with a negative electrode using a light metal as a negative active mass, an organic electrolyte battery having desired discharge voltage and discharge capacity can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48357

⑪ Int. Cl.³
H 01 M 4/48

識別記号

府内整理番号
2117-5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 有機電解質電池用正極の製造法

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑤ 特願 昭56—148547

⑦ 発明者 岡崎良二

⑥ 出願 昭56(1981)9月18日

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑧ 発明者 守田彰克

⑨ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑩ 発明者 森垣健一

⑪ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1

1、発明の名称

有機電解質電池用正極の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 軽金属を活物質とする負極及び有機電解質と組合せられて用いる正極の製造法であって、硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物を酸化性雰囲気中で熱処理し、一般式 $Bi_xCu_yO \frac{3}{2}x+y$ (但し x, y は $1 \sim 6$ までの整数) の化合物を得ることを特徴とする有機電解質電池用正極の製造法。

(2) 前記硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物の酸化性雰囲気中での熱処理温度が $650 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ である特許請求の範囲第1項に記載の有機電解質電池用正極の製造法。

3、発明の詳細な説明

本発明は負極活物質にリチウム、マグネシウム、アルミニウムなどの軽金属を使用し、電解液としてプロピレンカーボネート、マークチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの単独あるいは混合溶媒

中に、溶質としてホウファ化リチウム、過塩素酸リチウムあるいは塩化アルミニウムなどを溶解した、いわゆる有機電解質電池の正極活物質の改良に関する。

従来、有機電解質電池の正極活物質としては、フッ化黒鉛 $(CF)_n$, $(C_2F)_n$, 二酸化マンガン、クロム酸銀、塩化チオニール、二酸化イオウなど、いわゆる 3 V 級電池を指向して開発が進められてきたが、最近に到り、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、酸化ビスマス、四三酸化鉛 Pb_3O_4 など、いわゆる 1.6 V 級電池用正極の開発が盛んに進められている。

本発明は詳しくは、これら 1.6 V 級有機電解質電池の正極活物質の製造法改良に関するものである。

上記 1.6 V 級リチウム電池用正極活物質のうち、体積当りの理論エネルギー密度が大きい順序としては、硫化鉄 > 酸化銅 > 酸化ビスマス > 四三酸化鉛 > 硫化銅である。但し、硫化鉄は理論値どおりの放電はおこなわず、実質的には酸化銅が最もす

べれている。

しかし放電電圧特性的には、酸化銅／リチウム電池は約1.4Vと従来電池とくらべてやゝ低い値を示す。

従って、従来電池との完全な互換性をもたせるためには酸化銅／リチウム電池の電圧を向上させる必要がある。

酸化銅／リチウム電池は有機電解質に対して安定であり、保存特性もすぐれるが、唯一放電電圧が低い点だけが劣っている。

一方、酸化ビスマス／リチウム電池の放電電圧特性は第一段が約1.7V、第二段が1.4Vと二段の放電電圧特性を示す。

但しエネルギー密度的には、上述した如く酸化銅、硫化鉄などとくらべ劣っている。

本発明はこの点に着目したものである。

即ち、酸化銅と酸化ビスマスを混合した形の複合酸化物をつくることにより、酸化ビスマスの第一段の放電電圧に近づけ、同時に酸化銅の良好なエネルギー密度を確保しようというものである。

このような試みはすでに米国特許第4,268,588号明細書でも明らかにされている。それは酸化ビスマス Bi_2O_3 と酸化銅 CuO とを適当な条件で反応させ、 Bi_2CuO_4 なる化合物を得るというものである。

しかし、この場合には酸化ビスマスと酸化銅との1:1化合物である Bi_2CuO_4 だけしか得られず、放電特性的に、酸化ビスマス、酸化銅をたして2で割ったという全く中間的なものしか得ることはできない。

本発明では、硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を任意の割合で混合し、加熱処理により前記硝酸塩を分解し、更に酸化物を得ることにより、ビスマスと銅が任意の比率で混り合った複合酸化物を得ることができるもので、例えば高い放電電圧を得たい場合には、硝酸ビスマスの混合割合を多くし、また大きいエネルギー密度を得たい場合には、硝酸銅の混合割合を多くすればよく、種々の特性を有する複合酸化物を合成することが可能である。

BEST AVAILABLE COPY

以下実施例により説明する。

硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれモル比で3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3で混合したものと空気中で硝酸塩が完全に分解されると考えられる200°Cで5時間加熱した後に冷却し、とり出したものをそれぞれ試料a, b, c, d, eとする。

次に上記の混合物を空気中で900°Cの温度で5時間加熱し、とり出したものをそれぞれ試料a', b', c', d', e'とする。これらa~e, a'~e'の試料の元素の含有割合を分析したものと次表に示す。

試料	熱処理温度 (°C)	硝酸ビスマス: 硝酸銅(モル比)	生成物(モル比) $\text{Bi}:\text{Cu}: \text{O}$
a	200°C	3:1	3:1:4.4
b		2:1	2:1:3.1
c		1:1	1:1:2.0
d		1:2	1:2:2.7
e		1:3	1:3:3.6

a'	200°C+900°C	3:1	3:1:5.8
b'		2:1	2:1:4.2
c'		1:1	1:1:2.8
d'		1:2	1:2:3.6
e'		1:3	1:3:4.7

表からも明らかなように生成物a'~e'は、含有酸素量が各元素に対してほど化学量論的な値を示しているにもかかわらず、a'~e'は含有酸素量が化学量論値よりも低く、200°C、5時間の加熱だけでは十分な酸化がおこなわれないことを示している。

但しこの温度でも硝酸根は全く認められず、完全に分解していることが認められた。

次に酸素雰囲気中で同様な操作をおこなうと、a'~e'の酸素の含有量はほど1割上升した。但し a'~e'は殆んど変らなかった。
a'~e'を化学式にあてはめると、a'は $\text{Bi}_6\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ 、b'は Bi_2CuO_4 、c'は $\text{Bi}_2\text{Cu}_6\text{O}_6$ 、d'は $\text{Bi}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ 、e'は $\text{Bi}_2\text{Cu}_6\text{O}_9$ で示される

ついても電池特性を検討した。

正極としては、上記の各々の活物質に導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂とを重量比で100:10:10の割合で混合し、これをチタン製ネット上に加圧成型して作った。電極の大きさは20×20mmとした。

負極リチウムとしては、ニッケルネット上に0.1gのリチウムシートを圧着したもの用い、正極をポリプロピレンの不織布でつつんだものの両側に1枚づつ配置し、ポリプロピレン製の容器にくみ込み、過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネットと1.2ジメトキシエタンを容積比で1:1に混合した溶媒中に1モル/lの割合で溶かしこんだ電解液を注入し、封口して電池とした。

正極活物質としてa'を用いた電池をA、b'を用いた電池をB、以下同様にc' - C、d' - D、e' - Eとし、更に、酸化ビスマスを活物質とした電池をF、酸化銅を活物質とした電池をG、酸化ビスマスと酸化銅をモル比で1:1で混

BEST AVAILABLE COPY

合したものを活物質として電池をHとする。

電池F、G、Hを20°Cで4mAの定電流で放電したものを第2図に示す。

同様に電池A～Eを20°C、4mAの定電流で放電したものを第3図に示す。

電池A～Hの正極活物質をいずれも正極の厚みが1mmとなるようにした時理論充填量はAは380mAh、Bは400mAh、Cは430mAh、Dは440mAh、Eは470mAh、Fは370mAh、Gは500mAh、Hは420mAhであった。

但し、化合物a'～e'中の化学量論値以上の酸素分は吸着酸素と考え、活物質の理論充填量には加えていない。

また負極リチウムの理論充填量はいずれも760mAhである。

第2図から明らかのように酸化ビスマスを活物質とした電池Fは $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Bi}$ の反応に対して約110%の放電利用率を示すが、放電電圧が二段となる。又酸化銅を活物質とした電池Gは平坦な電圧特性を示すが、放電

電圧が約1.4Vと低い、これに対し、両活物質を単に混合したものを活物質とした電池Hは、放電電圧が三段となり、単に混合しただけでは放電特性は向上されないことが判る。

しかし上述した如くビスマスと銅の硝酸塩を混合し、加熱分解して酸化したものは一種の複合酸化物となるため、電池の放電特性は第3図からも明らかなように、酸化ビスマスの二段の電圧特性は全くみられない。

またビスマスの含有量が増えるに従って、高い電圧特性を示すが、電圧平坦性、及び放電電気量は低下する。逆に銅の含有量が多いときは放電電圧は酸化銅に近づくか、電圧平坦性及び放電電気量は増大する。

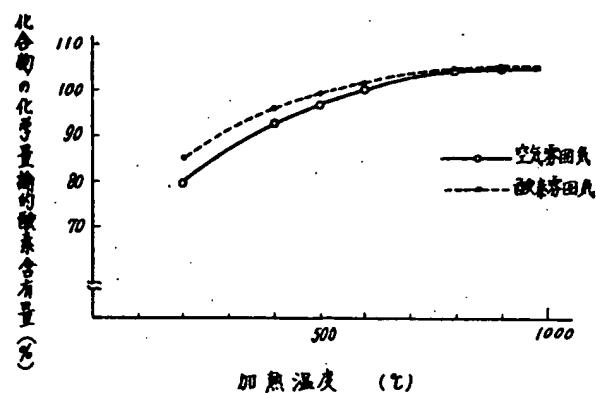
以上の如く、本発明は酸化ビスマスと酸化銅との混合物を酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、一般式 $\text{Bi}_x\text{Cu}_y\text{O}_{\frac{3}{2}x+y}$ (但し x, y は1～6の整数)の化合物を得ることができ、Bi、Cuの配合比率から、適当な放電電圧、放電電気量をもった電池を得ることができる。

4、図面の簡単な説明

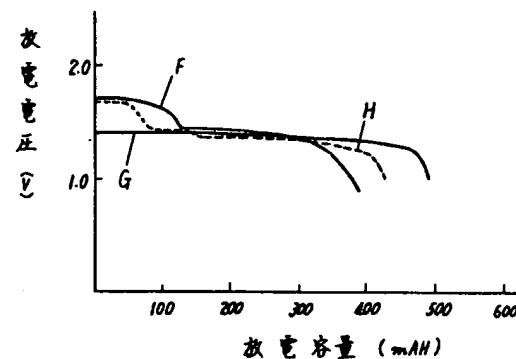
第1図は硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物を酸化性雰囲気中で熱処理した際の加熱温度と得られる化合物の化学量論的酸素含有量との関係を示す図、第2図は従来の各種金属酸化物を正極に用いた電池の放電容量と放電電圧との関係を示す図、第3図は本発明の実施例における化合物を正極に用いた電池の放電容量と放電電圧との関係を示す図である。

11

第1図



第2図



第3図

